

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**Method for the preparation of organic fluoro compounds.****Patent number:** EP0005810**Publication date:** 1979-12-12**Inventor:** FRANZ RAIMUND DR; MUFFLER HERBERT DR**Applicant:** HOECHST AG (DE)**Classification:****- international:** C07B9/00; C07C41/00; C07C43/12; C07C45/00; C07C49/16; C07C68/02; C07C69/96; C07C51/58; C07C53/20; C07C59/23; C07C76/02**- european:** C07B39/00; C07C17/20D; C07C41/22; C07C43/12D3; C07C43/192; C07C45/63; C07C49/167; C07C51/58; C07D239/30B; C07D251/28; C07C201/12; C07C205/12; C07C43/12C3B**Application number:** EP19790101621 19790528**Priority number(s):** DE19782823969 19780601**Also published**

JP541:

DE282

EP000

**Cited documents**

FA137

NL720

FR208

FA234

US328

**Abstract of EP0005810**

1. A process for the manufacture of organic fluorine compounds by reaction of the corresponding halogen compound substituted in at least one position by halogen other than fluorine, with fluorides of nitrogen bases characterized as fluorides of nitrogen bases hydrofluorides of organic nitrogen bases.

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 79101621.5

⑳ Anmeldetag: 28.05.79

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 07 B 9/00**

**C 07 C 41/00, C 07 C 43/12**  
**C 07 C 45/00, C 07 C 49/16**  
**C 07 C 68/02, C 07 C 69/96**  
**C 07 C 51/58, C 07 C 53/20**  
**C 07 C 59/23, C 07 C 76/02**

③① Priorität: 01.06.78 DE 2823969

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
12.12.79 Patentblatt 79/25

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt/Main 80(DE)

⑦② Erfinder: Muffler, Herbert, Dr.  
Tucholskystrasse 14  
D-6000 Frankfurt/Main 70(DE)

⑦② Erfinder: Franz, Raimund, Dr.  
Johann Strauss Strasse 36  
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen.

⑤⑦ Organische Fluorverbindungen werden erhalten durch Substitution des von Fluor verschiedenen Halogens in entspr. organischen Halogenverbindungen, welche in wenigstens einer Position durch von Fluor verschiedenes Halogen substituiert wird, mittels Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen.

**EP 0 005 810 A1**

0005810

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT    HOE 78/F 103

Dr. ME/Rp

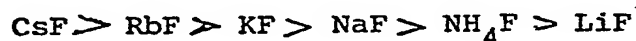
Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen

Organische Fluorverbindungen besitzen Bedeutung beispielsweise als potentielle Inhalationsnarkotika sowie als Zwischenprodukte für die Synthese wertvoller Endstoffe wie etwa von Reaktivfarbstoffen, von Pflanzenschutzmitteln etc.

5    Zu ihrer Herstellung ist eine Reihe von Methoden bekannt; eine der wichtigsten Herstellungsmethoden ist der Austausch anderer Halogenatome in den entsprechenden Halogenverbindungen gegen Fluor. Eine Übersicht über die derartigen bekannten Verfahren findet sich beispielsweise  
10    in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Band V/3, G. Thieme Verlag Stuttgart 1962, sowie in M. Hudlicky, Chemistry of Organic Fluorine Compounds, 2nd Ed. 1976,  
15    Ellis Harwood Ltd.

Je nach Verbindungstyp und Reaktivität der auszutauschenden Chlor-, Brom- oder Jodatome verwendet man als Fluorierungsmittel z.B. Fluorwasserstoff gasförmig - etwa in Reaktionsöfen über festen Katalysatoren - oder flüssig - etwa in Autoklaven in Gegenwart von Antimonsalzen. Als Beispiel für die Verwendung von Fluorwasserstoff als Fluorierungsmittel sei etwa die Herstellung des Cyanurfluorids aus Cyanurchlorid mit Fluorwasserstoff bei zunächst  $-78^{\circ}\text{C}$  und anschließender Fraktionierung genannt (G.A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis 1973, 487). Schon die Durchführung dieser Reaktion in relativ kleinem Maßstab erfordert jedoch einen erheblichen apparativen und sicherheitstechnischen Aufwand, da bekanntermaßen das Arbeiten mit freiem Fluorwasserstoff immer erhebliche Sicherheitsvorkehrungen erfordert.

Auch Alkalifluoride und Ammoniumfluorid sind als Fluorierungsmittel verwendet worden. Die Abstufung von deren Reaktivität läßt sich nach Hudlicky wie folgt wiedergeben:

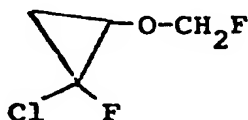


Demnach besitzen Cäsium- und Rubidiumfluorid innerhalb dieser Reihe die größte Fluorierungsreaktivität; diese Substanzen sind jedoch in dieser Reihe auch die teuersten. Das billigere Natrium- und Ammoniumfluorid sowie das ebenfalls nicht sehr teure - Lithiumfluorid sind zu wenig reaktiv, was vor allem für die beiden letztgenannten Fluoride zutrifft. Daher kommt - wenn man in der Reihe der Alkalifluoride einschließlich des Ammoniumfluorids die Reaktivität zusammen mit dem Preis berücksichtigt - dem Kaliumfluorid die größte praktische Bedeutung zu.

Sehr häufig werden mit Kaliumfluorid als Fluorierungsmittel für entsprechende organische Halogenverbindungen jedoch nur unwirtschaftlich niedrige Ausbeuten an den gewünschten organischen Fluorverbindungen erzielt. So ist

beispielsweise Fluoraceton aus Bromaceton mit Kaliumfluorid in Glykol nur mit einer Ausbeute von 25 % d.Th. erhältlich (H. Machleidt, Liebigs Ann. Chem. 667, 24 (1963)).

- 5 Die in der US-PS 3 769 434 zur Herstellung von Monofluor-  
aus Monochlormethylethern empfohlene Methode mit Kalium-  
fluorid in N-Methylpyrrolidon ist insbesondere auf die  
Umsetzung empfindlicher Ether nicht oder nur mit sehr  
geringen Ausbeuten anwendbar; die Methode versagt bei-  
10 spielsweise im Falle des Versuches der Herstellung des  
empfindlichen Cyclopropyl-monofluormethylethers



- aus dem entsprechenden Monochlormethylther weitgehend.  
Möglicherweise ist das Versagen dieser Methode bei der  
Umsetzung und Herstellung empfindlicher Ether dadurch be-  
20 dingt, daß hierbei relativ hohe Temperaturen angewandt  
werden müssen, um das in dem N-Methylpyrrolidon relativ  
schwerlösliche anorganische Fluorid, dessen Korngröße eine  
erhebliche Rolle spielt, zur Reaktion zu bringen. Die  
relativ hohen Temperaturen führen dann häufig zur Zer-  
25 setzung sowohl des Substrates als auch des Produktes und  
sind außerdem noch ziemlich energieintensiv.

- Weitere anorganische Fluorierungsmittel sind schließlich  
auch noch die Fluoride etwa des Silbers, des Quecksilbers  
30 und des Antimons. Deren Einsatz im großtechnischen Maßstab  
steht jedoch in erster Linie ihre relativ schwere Zugäng-  
lichkeit und damit ihr relativ hoher Preis entgegen.

- Außer den genannten rein anorganischen Fluorierungsmitteln  
35 kennt man aber auch Fluorierungsmittel mit zumindest teilweise  
organischem Charakter. Solche Fluorierungsmittel sind  
z.B. Tetraalkylammoniumfluoride (vgl. J.-F. Normant,

J. Bernadin, Compt. rend. Ser. C, 296, 2352 (1969)). Diese Verbindungen sind jedoch, ähnlich wie etwa die vorher genannten Silber-, Quecksilber- und Antimonfluoride, relativ schwer zugänglich und deswegen ziemlich kostengünstig.

5

Wegen der verschiedenen Nachteile der bekannten Fluorierungsmethoden und -mittel war es daher wünschenswert und bestand die Aufgabe, eine Fluorierungsmethode und/oder ein Fluorierungsmittel zu finden, welches diese Nachteile  
10 nicht mehr aufweist. Es sollte also insbesondere das Arbeiten mit größeren Mengen freier Flußsäure vermieden werden; außerdem sollte die neue Methode bzw. das neue Mittel leicht zugänglich und damit preisgünstig, und auch für die Herstellung empfindlicher fluorierter Substanzen  
15 anwendbar sein.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß auf einfache Weise durch den Einsatz von Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen als Fluorierungsmittel gelöst werden.

20

Erfindungsgegenstand ist somit ein Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen durch Umsetzung der entsprechenden Halogenverbindungen, welche an wenigstens einer Position durch von Fluor verschiedenes Halogen substituiert sind, mit Fluoriden von Stickstoffbasen;  
25 das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß als Fluoride von Stickstoffbasen die Hydrofluoride organischer Stickstoffbasen verwendet werden.

30 Für das Verfahren können im Prinzip alle möglichen organischen Ausgangshalogenverbindungen, welche an wenigstens einer Position durch nukleophil substituierbares Chlor, Brom und/oder Jod substituiert sind, eingesetzt werden, doch ist es bevorzugt, nur die entsprechenden Chlor- und/oder  
35 Bromverbindungen zu verwenden.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung der folgenden Verbindungen bzw. Verbindungsklassen:

- Chlor- und/oder Brom-alkane (geradkettig oder verzweigt),  
5 vorzugsweise mit 1 bis 10, insbesondere mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Ethylbromid, 1-Propylchlorid, n-Butylbromid und n-Octylbromid;  
 $\alpha$ -Chlor- und/oder  $\alpha$ -Brom-ether, bei denen die Reste beiderseits des Ethersauerstoffatoms gleich oder ungleich  
10 sein können und vorzugsweise je 1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 C-Atome enthalten, wie z.B. 1-Bromethyl-2-chlorethylether, 2-H-Hexafluorpropyl-chlormethylether, 2.2.2'-Trifluor-1-chlorethyl-ethylether und 1.2.'-Dichlor-2-F-cyclopropyl-n-pentylether;  
15  $\alpha$ -Chlor- und/oder  $\alpha$ -Bromketone, vorzugsweise (insgesamt) mit 3 bis 14, insbesondere 3 bis 8 C-Atomen, wie z.B. Monobromaceton,  $\alpha$ -Chlorethyl-ethylketon und  $\alpha$ -Bromacetophenon;  
 $\alpha$ -Chlor- und/oder  $\alpha$ -Brom-carbonsäureester, vorzugsweise  
20 mit 2 bis 10, insbesondere mit 2 bis 5 C-Atomen, wie z.B. Monochloressigsäureethylester und Monobromessigsäure-1-propylester; Carbonsäurechloride und/oder -bromide, vorzugsweise mit 2 bis 12, insbesondere mit 2 bis 8 C-Atomen, wie z.B. Propionylbromid und Benzoylchlorid; sowie  
25 Chlor- und/oder Brom-aromaten und/oder -heterocyclen, wie z.B. 2.4-Dinitrochlorbenzol oder 2-Chlorbenzthiazol.



Durch die erfindungsgemäße Umsetzung werden in diesen Ausgangsverbindungen dann je nach den angewandten Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnissen ein oder mehr Halogenatome pro Molekül durch Fluoratom(e) ersetzt.

5

Das wesentliche Merkmal der Erfindung besteht in der Verwendung von Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen als Fluorierungsmittel. Die Hydrofluoride können durch die allgemeine Formel I

10



wiedergegeben werden, worin B eine organische Stickstoffbase und n ganze oder gebrochene Zahlen von 1 bis 4 bedeuten.

15

Als organische Stickstoffbasen B kommen alle möglichen primären, sekundären und/oder tertiären Amine einschließlich N-Heterocyclen infrage. Wenn man als allgemeine Formel für diese Amine die Formel II

20



angibt, können darin bedeuten:

25

R<sub>1</sub>: einen Alkylrest, vorzugsweise mit 1 bis 10, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen,  
einen Cycloalkylrest, vorzugsweise mit 5 bis 7 C-Atomen,  
einen Aarylrest, vorzugsweise mit 6 bis 10 C-Atomen  
oder  
einen Arylrest, vorzugsweise ebenfalls mit 6 bis 10 C-Atomen;

30

35

$R_2$  und  $R_3$ : Wasserstoff,  
Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl und Arylreste der  
gleichen Art wie bei  $R_1$  angegeben.

- 5 Die Reste  $R_2$  und  $R_3$  können gleich oder verschieden sein.  
Zwei der Reste  $R_1$  und  $R_2$  oder  $R_3$  können auch zu einem  
cycloaliphatischen Ring, welcher gegebenenfalls noch durch  
andere Heteroatome wie durch Sauerstoffatome unterbrochen  
sein kann, geschlossen sein. Ebenfalls ist es möglich,  
10 daß die drei Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  Bestandteil eines hetero-  
cyclischen Ringes sind, wodurch dann entsprechende N-  
Heterocyclen resultieren. Bevorzugte organische Stickstoffbasen B sind  
primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine mit insgesamt bis zu 12 C-  
Atomen, wobei die sekundären und/oder tertiären aliphatischen Amine be-  
15 sonders bevorzugt sind.

Konkrete Beispiele für die Basen B sind:

- N-Butylamin, N-Decylamin, Diethylamin, Di-n-octylamin,  
Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Isopropyl-  
20 diethylamin, Tri-n-butylamin, Cyclohexylamin, N-Methyl-  
anilin, N,N-Dimethylanilin, Pyrrolidin, Piperidin, N-  
Methylpiperidin, Morpholin, Pyridin, Chinolin etc.

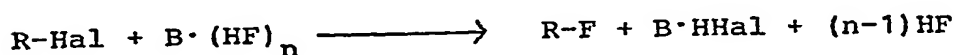
Die Hydrofluoride I der Stickstoffbasen B sind leicht aus  
den Basen B und Fluorwasserstoff erhältlich; sie sind nied-  
25 rigschmelzende, oder bei Raumtemperatur flüssige Substanzen  
mit beträchtlicher thermischer Belastbarkeit; auch diese  
letztere Eigenschaft macht sie dem Fluorwasserstoff als  
Fluorierungsmittel überlegen, da auch reaktionsträgere Sub-  
strate auf einfache Weise drucklos fluoriert werden können.

- 30 Die Trishydrofluoride sind sogar unzersetzt vakuumdestillier-  
bar.

Die Hydrofluoride sind außerdem mischbar mit den meisten  
Lösungsmitteln und den zu fluorierenden Substraten und reak-  
35 tionsfähiger als z.B. Kaliumfluorid. Da sie neutral bis  
höchstens schwach sauer reagieren, greifen sie Borsilikat-  
glas auch in der Hitze praktisch nicht an und

sind entsprechend einfach und gefahrlos zu handhaben. Daher lassen sich die Fluorierungsreaktionen mit den Hydrofluoriden in Apparaturen aus Borsilikatglas durchführen.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die folgende allgemeine Reaktionsgleichung beschrieben:



- 10 R = organischer Rest  
 n = 1 - 4  
 Hal = Cl, Br, (J)

- Das dabei angewandte Mengenverhältnis von Substrat zu  
 15 Fluorierungsmittel müßte demnach theoretisch 1 zu 1 (Molverhältnis) sein. Vorzugsweise wird jedoch ein Überschuß an Fluorierungsmittel bis zu etwa 50 Molprozent, insbesondere von etwa 10 bis 20 Molprozent, verwendet. Es ist aber auch möglich, das Fluorierungsmittel als  
 20 Reaktionsmedium, d.h. im großen Überschuß, einzusetzen. Die letztgenannte Verfahrensweise ist dann bevorzugt, wenn das Reaktionsgemisch mit dem als Niederschlag anfallenden Hydrohalogenid rührbar erhalten werden soll. Dies kann aber auch durch Zusatz eines neutralen Lösungs-  
 25 oder Verdünnungsmittels wie z.B. von Dibutylether, Diphenylether, Dimethylsulfoxid, Sulfolan oder Diethylenglykol-dimethylether, erreicht werden.

- Wenn bei der erfindungsgemäßen Umsetzung ein Monohydro-  
 30 fluorid verwendet wird (in Formel I n = 1), wird das im Austausch bei der Reaktion frei werdende, von Fluor verschiedene Halogen, in Form von Aminhydrohalogenid gebunden.

- 35 Wenn aber ein Amin-hydrofluorid I mit n größer als 1 eingesetzt wird, entstehen im Lauf der Reaktion (n-1) Mole Fluorwasserstoff. Daher wird in diesem Fall zweckmäßig

zumindest eine solche Menge weiteres Amin zugegeben, die  
ausreicht, um den in Freiheit gesetzten Fluorwasserstoff  
während des Reaktionsablaufes erneut zu komplexieren. Dadurch ist es mög-  
lich, nach Zugabe von weiterem Substrat im Laufe des Ansatzes den  
5 eingesetzten Fluorwasserstoff weitestgehend auszunutzen.

Eine bevorzugte Verfahrensvariante, um den bei der Reak-  
tion frei werdenden Fluorwasserstoff zu binden, besteht  
darin, in Gegenwart eines Lösungsmittels ausreichender  
10 Basizität zu arbeiten. Diese Variante ist vor allem dann  
bevorzugt, wenn die Möglichkeit einer Reaktion des Sub-  
strats oder des Produktes mit der freien Stickstoffbase  
B besteht. Als Lösungsmittel mit ausreichender Basizität  
kommen insbesondere Säureamide zur Anwendung, von denen  
15 Lactame und N-alkylsubstituierte Lactame, insbesondere  
N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsubstituierte C<sub>5</sub>- und/oder C<sub>6</sub>-Lactame be-  
vorzugt sind. Beispiele für solche Lactame und N-substi-  
tuierte Lactame sind Pyrrolidon, Caprolactam, N-Methyl-  
pyrrolidon, N-Propylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam etc.

20

Die erhaltenen Säureamid-Fluorwasserstoff-Gemische sind  
über weite Konzentrationsbereiche hinweg unzersetzt  
vakuumdestillierbar. Sie können so von gelöstem Amin-  
hydrohalogenid befreit, mit Lauge titriert und nach Zu-  
25 gabe der berechneten Menge Amin wieder verwendet werden.

Die Reihenfolge des Zusammengebens der Reaktanten ist  
nach Gesichtspunkten der Zweckmäßigkeit beliebig wählbar.  
Es ist nicht unbedingt erforderlich, daß das Fluorierungs-  
30 mittel bereits als fertiger Basen-Fluorwasserstoff-Komplex  
zum Einsatz kommt. Dieser kann gegebenenfalls auch während  
des Reaktionsablaufes in situ erzeugt werden. Bei dieser  
Verfahrensvariante wird in ein Gemisch aus Lösungsmittel,  
Fluorwasserstoff und Substrat Amin eingetropft. Werden als  
35 Lösungsmittel die vorstehend beschriebenen Säureamide ver-  
wendet, so lassen sich auch diese Reaktionen in Borsilikat-  
glas durchführen.

Die Reaktionstemperaturen liegen je nach Reaktivität des Substrats zwischen etwa -10 und +150°C.

Die Reaktionsdauer ist ebenfalls abhängig von der  
5 Reaktivität des Substrates. Das Reaktionsende ist bei den Reaktionen, bei welchen das Produkt kontinuierlich abdestilliert werden kann, ohne weiteres erkennbar. In anderen Fällen kann man durch argentometrische Bestimmung der abgespaltenen Halogenionen Aufschluß über den Fort-  
10 gang der Reaktion erhalten. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt auf bekannte Weise, also etwa durch Destillation, Extraktion etc.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch be-  
15 sonders aus, daß die Fluorierungsmittel einfach und billig herstellbar und gefahrlos zu handhaben sind, wodurch die Reaktion in Apparaturen aus Borsilikatglas durchgeführt werden können. Außerdem ermöglichen die erfindungsgemäßen Fluorierungssubstanzen vielfach kürzere Reaktionszeiten  
20 als nach den Verfahren des Standes der Technik, sowie mildere Bedingungen und vor allem höhere Ausbeuten.

Es war auch in keiner Weise naheliegend, organische Stickstoffbasen als Fluorierungsmittel in der erfindungsge-  
25 mäßigen Weise zu verwenden, da das einzige als Fluorierungsmittel bekannte (Non)hydrofluorid einer Stickstoffbase, nämlich das Ammoniumfluorid  $\text{NH}_4\text{F}$ , bekanntermaßen eine ausgesprochen geringe Fluorierungsreaktivität besitzt. Man hätte demnach unter den Hydrofluoriden von Stickstoff-  
30 basen überhaupt keine einigermaßen fluorierungsreaktiven Substanzen mehr vermuten sollen. Um so überraschender war es, als beim erfindungsgemäßen Beschreiten dieses nicht naheliegenden Weges gefunden wurde, daß die Hydrofluoride von organischen Stickstoffbasen dennoch ausge-  
35 zeichnete Fluorierungsmittel darstellen.

Die als Fluorierungsmittel bekannten Tetraalkylammoniumfluoride sind keine Hydrofluoride und stehen insofern der

Erfindung ferner.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern:

Beispiel 1:

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 217 g (1,0 Mol) 2H-Perfluor-n-propyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFClCF}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ , und 15,6 g (1,3 Mol) Triethylaminhydrofluorid 8 Stunden bei 90°C Badtemperatur gerührt. Das Hydrofluorid ging beim Erwärmen in Lösung. Nach 1,5 Stunden begann Triethylaminhydrochlorid auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wurden aus dem Reaktionskolben die destillierbaren Anteile über eine 50 cm lange Vigreux-Kolonne vom ausgefallenen Salz abdestilliert. Kp.: 66° - 68°C  
Ausbeute: 120 g  $\text{CF}_3\text{CHFClCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$   $\hat{=}$  60 % d. Th.

Beispiel 2a:

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer und 80 cm langer Vigreux-Kolonne mit Rückflußkühler wurde unter Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung aus 217 g (1,0 Mol) 2H-Perfluor-n-propyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFClCF}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ , und 137 g (1,3 Mol) Piperidinhydrofluorid so erwärmt, daß kontinuierlich 2H-Perfluor-n-propyl-fluormethylether, Kp.: 66° - 68°C, abgenommen werden konnte. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet.  
Ausbeute: 129 g  $\text{CF}_3\text{CHFClCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$   $\hat{=}$  65 % d. Th.

Beispiel 2b: (Vergleichsbeispiel mit Kaliumfluorid)

216,5 g (1,0 Mol) 2H-Perfluor-n-propyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFClCF}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ , werden mit 87 g (1,5 Mol) trockenem Kaliumfluorid in 400 ml N-Methyl-pyrrolidon 10 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und mit Natrium-

sulfat getrocknet. Die Destillation über eine 50 cm lange Füllkörper-Kolonne mit 4 mm Raschig-Ringen liefert 48 g (24 % d. Th.) Fluormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{OCH}_2\text{F}$ , vom Kp.:  $68^\circ - 69^\circ\text{C}$ .

5

Beispiel 3:

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und 100 cm langer Vigreux-Kolonne wurden unter Feuchtigkeitsaus-  
10 schluß zu einer auf  $120^\circ\text{C}$  erwärmten Lösung von 83 g (1,0 Mol) n-Butylaminhydrofluorid in 100 ml N-Methylpyrrolidon 119 g (0,8 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_3$ , so zutropft, daß kontinuierlich 1,2,2,2-Tetrafluor thyl-methyläther abgenommen werden konnte. Reaktionszeit: 100 Minute  
15 Ausbeute: 84 g  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3 \hat{=} 80\%$  d. Th.

Beispiel 4:

20 In der gleichen Apparatur wie in Beispiel 3 beschrieben wurden 1600 g (10,8 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_3$ , zu einer Lösung von 1500 g (14,3 Mol) Piperidinhydrofluorid in 1300 ml N-Methylpyrrolidon getropft. Die  
25 Reaktionstemperatur lag zwischen  $135^\circ$  und  $150^\circ\text{C}$ , die Reaktion dauerte 7 Stunden. 4 Stunden nach Beginn des Zutropfens begann Piperidinhydrochlorid auszufallen. Die Zutropfgeschwindigkeit wurde so geregelt, daß 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-methylether, Kp.:  $36^\circ - 38^\circ\text{C}$ , kontinuierlich abgenommen werden konnte.  
30 Ausbeute: 1140 g  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3 \hat{=} 80\%$  d. Th.



Beispiel 5:

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer, 80 cm langer Vigreux-Kolonne mit Kolonnenkopf wurden unter Feuchtigkeitsausschluß  
5 83 g (0,5 Mol) 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_2\text{Cl}$ , mit 80 g (0,76 Mol) Piperidinhydrofluorid so erhitzt (Innentemperatur  $85^\circ - 95^\circ\text{C}$ ), daß kontinuierlich 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-fluormethylether, Kp.:  $42^\circ - 44^\circ\text{C}$ , abgenommen werden konnte.

10 Ausbeute: 52 g  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_2\text{F} \triangleq 70\%$  d. Th.

Beispiel 6:

15 In einem 4000 ml Polyethylen-Gefäß wurde unter Feuchtigkeitsausschluß zu 1300 ml N-Methyl-pyrrolidon 300 g (15,0 Mol) Fluorwasserstoff unter Kühlen und Rühren zugetropft. Danach wurde bei  $0^\circ - 10^\circ\text{C}$  1275 g (15,0 Mol) Piperidin zugetropft. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das in N-Methyl-  
20 pyrrolidon aufgeschlammte Piperidinhydrofluorid in eine Glasapparatur gefüllt und wie in Beispiel 4 beschrieben mit 1634 g (11,0 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_3$ , zum 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3$ , umgesetzt. Kp.:  $37^\circ - 38^\circ\text{C}$ , Ausbeute: 1152 g  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3 \triangleq 80\%$  d. Th.

25

Beispiel 7:

30 In einem Kolben mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler und Trockenrohr wurden 92 g (0,5 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{Cl}$ , und 97 g (0,8 Mol) Triethylaminhydrofluorid 10 Stunden bei  $90^\circ\text{C}$  Badtemperatur gerührt. Aus der beim Anwärmen entstehenden homogenen Lösung begann  
35 nach 15 Minuten Triethylaminhydrochlorid auszufallen. Die Destillation des Reaktionsproduktes lieferte 67 g 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-fluormethylether  $\triangleq 80\%$  d. Th., Kp.:  $63^\circ\text{C}$ .

Beispiel 8:

In einer Destillationsapparatur mit Rührer und 80 cm langer Vigreux-Kolonne wurden 183 g (1,0 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{Cl}$ , und 137 g (1,3 Mol) Piperidinhydrofluorid so erwärmt (die Innentemperatur stieg von 75° auf 110°C an), daß kontinuierlich 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-fluormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{F}$ , Kp.: 62° - 63°C, abgenommen werden konnte.

10 Ausbeute: 117 g  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{F} \cong 70\%$  d. Th.

Beispiel 9:

15 In einer Destillationsapparatur mit Rührer und 80 cm langer Vigreux-Kolonne wurden unter Feuchtigkeitsausschluß 310 g (1,7 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{Cl}$ , 274 g (2,6 Mol) Piperidinhydrofluorid und 300 ml Xylol 7 Stunden lang so erwärmt (die Innentemperatur stieg 20 von 105° auf 125°C an), daß kontinuierlich 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-fluormethylether abgenommen werden konnte.

Ausbeute: 182 g  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{F} \cong 65\%$  d. Th., Kp.: 63° - 64°C

25 Beispiel 10:

In einem 500 ml Stahlautoklaven mit Hub-Schub-Rührer wurden 130 g (0,7 Mol) 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-chlormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{Cl}$ , und 188 g (1,8 Mol) Piperidinhydrofluorid 30 5 Stunden bei 130°C Innentemperatur gerührt. Der Druck stieg auf maximal 5 bar. Die Destillation des Reaktionsproduktes über eine 80 cm lange Vigreux-Kolonne lieferte 48 g 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-fluormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_2\text{F}$ , Kp.: 43°C, 35 was einem Umsatz von 47 % entspricht, sowie 37 g 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-fluormethylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_2\text{F}$ , Kp.: 63°C, was einem Umsatz von 32 % entspricht.

Beispiel 11:

In einer Destillationsapparatur mit 50 cm langer Vigreux-Kolonne wurde unter Rühren aus einer bei 90° - 100°C gehaltenen Lösung von 157 g (1,3 Mol) Triethylaminhydrofluorid und 137 g (1,0 Mol) n-Butylbromid in 100 ml N-Methylpyrrolidon kontinuierlich n-Butylfluorid abdestilliert, Kp.: 31° - 32°C.  
Ausbeute: 37 g n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>F  $\cong$  49 % d. Th.

10

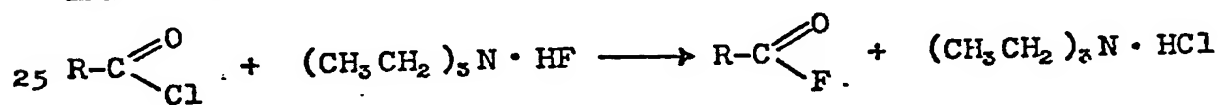
Beispiel 12:

Eine Mischung aus 122,5 g (1,0 Mol) Chloressigsäureethylester und 157 g (1,3 Mol) Triethylaminhydrofluorid wurde unter Feuchtigkeitsschluß 3 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend wurde über eine 80 cm lange Vigreux-Kolonne destilliert, Kp.: 79° - 80°C/200 Torr.  
Ausbeute: 74 g FCH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  $\cong$  70 % d. Th.

20

Beispiele 13 (a - c):

Umsetzung von Chlorcarbonyl-Verbindungen



R	Kp. (°C)	Ausbeute (% d. Th.)
a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	157	70
b) CF <sub>2</sub> Cl	-21 bis -19	70
c) OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	54-56	75

30

In einem Kolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Kolonne mit Kolonnenkopf wurde Triethylaminhydrofluorid in N-Methylpyrrolidon aufgeschlämmt. Zu der Aufschlämmung wurde bei 15° - 20°C die Chlorcarbonyl-Verbindung zugetropft und anschließend im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abdestilliert. Die erhaltenen Destillate wurden redestilliert.

Beispiel 14:

10

In einer Destillationsapparatur mit 80 cm langer Vigreux-Kolonne, Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurde bei 135° bis 145°C zu einer Lösung von 140 g (1,1 Mol) N-Methylanilinhydrofluorid in 300 ml N-Methylpyrrolidon 119 g (0,8 Mol) 15 1-Chlor-2,2,2-trifluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHClOCH}_3$ , getropft. Der entstehende 1,2,2,2-Tetrafluorethyl-methylether,  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3$ , wurde kontinuierlich abgenommen. Die Reaktionszeit betrug 4 Stunden. Es wurden 81 g Destillat vom Kp.: 38° - 43°C erhalten. Die Redestillation über eine 80 cm lange Vigreux-20 Kolonne lieferte 61 g  $\text{CF}_3\text{CHFOCH}_3$  und 15 g Ausgangsprodukt. Unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen Ethermenge entspricht die Ausbeute 70 % d. Th.

25

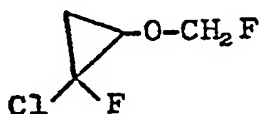
Beispiel 15:

In einer Rührapparatur aus Borsilikatglas wurde ein Gemisch aus 184 g (1,14 Mol) Triethylamin-tris-hydrofluorid und 137 g (1,0 Mol) Bromaceton bei 260 - 270 mbar auf 110° - 114°C erwärmt. 30 Vom Beginn der Entwicklung von Fluoraceton an wurden 67 g Triethylamin (0,66 Mol) so zugetropft, daß nur wenig davon in den Gasraum über dem Reaktionsgemisch gelangte und dieses stets schwach sauer blieb. Das Fluoraceton destillierte durch eine 35 Kolonne mit Raschigringen kontinuierlich in eine gekühlte Vorlage. Danach wurde das Reaktionsgemisch mit 200 ml trockenem

Diglyme sowie weiteren 91 g (0,66 Mol) Bromaceton versetzt und abermals Fluoraceton im Vakuum abdestilliert. Während dieser Zeit wurden weitere 51 g (0,5 Mol) Triethylamin langsam zuge-  
 5 tropft. Man erhielt so 125 g eines annähernd 87-%igen Rohpro-  
 duktes, das nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Destil-  
 lieren 81 g Fluoraceton vom Kp. 78°C ergab.  
 Ausbeute: 64 % d. Th.

10 Beispiel 16:

Eine Mischung aus 47,5 g 2-Fluor-2-chlorcyclopropyl-chlormethyl-  
 ether (0,3 Mol), 24,5 g Tri-n-butylamin-tris-hydrofluorid und  
 37 g Tributylamin (0,2 Mol) wurde langsam unter Vakuum auf 80°  
 15 bis 100°C erwärmt. Es destillierten bei einer Kopftemperatur  
 von 40°C und einem steigenden Vakuum von 100-30 mbar 31 g eines  
 rd. 93-%igen Produktes ab, was einer Ausbeute von 68 % d. Th.  
 entspricht. Das Produkt war ein Gemisch zweier Diastereomerer  
 im Verhältnis von ca. 1:4 und besaß einen Siedepunkt von 35°C  
 20 bei 40 mbar. Das Produkt war nach Analyse und Kernresonanz-  
 spektren identifizierbar als 2-Fluor-2-chlorcyclopropyl-fluor-  
 methylether:



Beispiel 17:

30 Ein Gemisch aus 2,4-Dinitrobrombenzol (1,0 Mol), 64 g Triethyl-  
 amin-tris-hydrofluorid (0,4 Mol) und 81 g Triethylamin (0,8 Mol)  
 wurde unter Rühren auf 130°C erwärmt. Nach 1 Stunde ergab die  
 Titration einer Probe einen Gehalt an Bromionen von 87 % d. Th.  
 Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mehrmals mit Ether  
 35 extrahiert und die Etherphase destillativ aufgearbeitet.  
 Ausbeute: 69 g (74 % d. Th.) 2,4-Dinitrofluorbenzol vom Kp.  
 120°C bei 0,04 mbar; das Produkt war einheitlich nach Dünnschichtchromatogramm.

Beispiel 18:

In eine Lösung von 46 g 2,4,6-Trichlorpyrimidin (0,25 Mol) in 300 g trockenem N-Methylpyrrolidon wurden bei Raumtemperatur  
5 120 g Triethylamin-tris-hydrofluorid (0,75 Mol) getropft. Das Gemisch wurde dann innerhalb von 5 Stunden langsam bis auf 90°C erwärmt und anschließend destillativ aufgearbeitet. Man erhielt so 22 g (66 % d. Th.) 2,4,6-Trifluorpyrimidin vom Kp. 97° - 102°(

10

Beispiel 19:

In einem Rührkolben aus Borsilikatglas legte man eine Lösung von 46 g Cyanurchlorid (0,25 Mol) in 600 ml N-Methylpyrrolidon  
15 vor und tropfte 120 g destilliertes Triethylamin-trishydrofluorid (0,75 Mol) zu. Man hielt dabei eine Temperatur von ca. 20°C durch gelegentliches Kühlen aufrecht. Es entstand alsbald ein sich allmählich verdickender Niederschlag von Triethylaminhydrochlorid. Nach halbstündigem Nachrühren wurde der Kolben  
20 mit einem absteigenden Kühler und einer nachgeschalteten Kühlfalle im Trockeneisbad verbunden, Ölpumpenvakuum angelegt, langsam bis max. 80°C aufgeheizt und dabei die flüssigen Anteile des Reaktionsgemisches soweit wie möglich abdestilliert. Der Vorlagekolben enthielt danach 500 g einer Lösung von 0,9 Mol  
25 HF in N-Methylpyrrolidon, die nach Zusatz von 0,3 Mol Triethylamin für den nächsten Ansatz als Fluorierungsmittel verwendbar waren. In der Kühlfalle fanden sich 30 g rohes Cyanurfluorid, aus dem bei nochmaliger Destillation 28 g (83 % d. Th.) reines Produkt vom Kp. 73°C erhalten wurden.  
30

Beispiel 20:

In einem 4 Liter-Rührkolben aus Borsilikatglas mit absteigendem Kühler, 2 Liter-Vorlagekolben und nachgeschalteter Kühlfalle im Trockeneisbad wurden 2 kg einer Lösung von 300 g HF (15 Mol) in N-Methylpyrrolidon vorgelegt, 300 g Cyanurchlorid darin aufgelöst (1,63 Mol) und bei 20° - 25°C unter gelegentlicher Kühlung mit Eiswasser 500 g Triethylamin (5 Mol) in ca. 2 Stunden zuge-  
tropft. Es entstand alsbald ein sich allmählich verdickender  
Niederschlag von Triethylamin-hydrochlorid. Man rührte eine  
halbe Stunde nach, legte dann Oelpumpenvakuum an, heizte langsam  
bis max. 80°C auf und destillierte dabei die flüssigen Anteile  
des Reaktionsgemisches soweit wie möglich ab. Der Vorlagekolben  
enthielt danach ca. 1,4 kg einer Lösung von 140 g HF (7 Mol) in  
N-Methylpyrrolidon; in der Kühlfalle fanden sich 205 g rohes  
Cyanurfluorid, aus dem bei nochmaliger Destillation 200 g (91 %  
d. Th.) reines Produkt vom Kp. 73°C erhalten wurden

Die destillierte Lösung von Fluorwasserstoff in N-Methylpyrrolidon wurde nach Ergänzen der verbrauchten Mengen für den nächsten Ansatz verwendet.

Der Destillationsrückstand wurde im Kolben mit verdünnter Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt.  
Dabei entstand ein nahezu feststoff-freies Zweiphasengemisch, von dem das leichtere Triethylamin abgetrennt wurde. Man erhielt so 450 g, die nach Trocknung wiederverwendet wurden.

30 Beispiel 21:

In einer Mischung aus 600 g N-Methylpyrrolidon und 90 g Fluorwasserstoff (4,5 Mol) wurden 92 g Cyanurchlorid (0,5 Mol) gelöst. Dann wurden bei 20° - 30°C 278 g Tributylamin (1,5 Mol) zuge-  
tropft. Gegen Ende trübte sich die Reaktionslösung schwach

0005810

durch ausfallendes Hydrochlorid. Bei 1 mbar und einer Kopf-  
temperatur von 61°C sammelten sich anschließend 60 g rohes Cyanur-  
fluorid in der Kühlfalle sowie 543 g N-Methylpyrrolidon mit  
3,1 Mol HF in der Vorlage. Aus dem Kolbenrückstand ließ sich  
5 das Tributylamin zu 92 % d. Th. zurückgewinnen. Das rohe Cyanur-  
fluorid wurde redestilliert.

Ausbeute: 55 g (81,5 % d. Th.), Kp.: 73°C

0 Beispiel 22:

Bei einem wie in Beispiel 21 durchgeführten Ansatz wurden als  
Aminkomponente 195 g N-Ethyl-diisopropylamin (1,5 Mol) zuge-  
tropft. Die beschriebene destillative Aufarbeitung lieferte  
5 538 g N-Methylpyrrolidon mit 2,4 Mol HF sowie 64 g rohes Cyanur-  
fluorid. Nach Redestillation ergaben sich 58 g (86 % d. Th.).  
Das Amin ließ sich zu 85 % zurückgewinnen.

0 Beispiel 23:

Bei einem wie in Beispiel 21 durchgeführten Ansatz wurden als  
Aminkomponente 149 g N-Methylpiperidin (1,5 Mol) zugegeben. Die  
beschriebene destillative Aufarbeitung lieferte 527 g N-Methyl-  
5 pyrrolidon mit 2,9 Mol HF sowie 58 g Cyanurfluorid (86 % d. Th.).

Beispiel 24:

3 In einer Mischung aus 275 g N-Methylcaprolactam und 42 g Fluor-  
wasserstoff (2,15 Mol) wurden 44 g Cyanurfluorid (0,24 Mol)  
gelöst. Bei 25°C wurden dann 73 g Triethylamin (0,72 Mol) ein-  
getropft. Durch Anlegen von Oelvakuum und Erwärmen auf 70°C  
; konnten in einer Kühlfalle 25 g Cyanurfluorid (77 % d. Th.)  
erhalten werden.



Beispiel 25:

In einer Mischung von 329 g  $\epsilon$ -Caprolactam und 52 g Fluorwasserstoff (5,2 Mol) wurden 53 g Cyanurchlorid (0,29 Mol) gelöst.  
5 Bei 20°C wurden dann 87 g Triethylamin (0,87 Mol) eingetropft.  
Durch Anlegen von Oelvakuum und Erwärmen auf 70°C konnten in einer Kühlfalle 13 g Cyanurfluorid (33 % d. Th.) erhalten werden.

10

Beispiel 26:

Zu einer Lösung von 46 g Cyanurchlorid (0,25 Mol) in 285 g N-n-Propylpyrrolidon wurden bei 20°C 120 g Triethylamin-tris-  
15 hydrofluorid (0,75 Mol) getropft. Durch Anlegen von Oelvakuum und Erwärmen bis 70°C konnten in einer Kühlfalle 25 g (74 % d. Th.) Cyanurfluorid erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung organischer Fluorverbindungen durch Umsetzung der entsprechenden Halogenverbindungen, welche in wenigstens einer Position durch von Fluor verschiedenes Halogen substituiert sind, mit  
5 Fluoriden von Stickstoffbasen, dadurch gekennzeichnet, daß als Fluoride von Stickstoffbasen die Hydrofluoride organischer Stickstoffbasen verwendet werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangshalogenverbindungen, welche an wenigstens einer Position durch von Fluor verschiedenes Halogen substituiert sind, organische Chlor- und/oder Bromverbindungen verwendet.  
15
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangshalogenverbindungen, welche an wenigstens einer Position durch von Fluor verschiedenes Halogen substituiert sind, Chlor- und/oder  
20 Bromalkane,  $\alpha$ -Chlor- und/oder -brom-ether,  $\alpha$ -Chlor- und/oder -brom-ketone,  $\alpha$ -Chlor- und/oder -brom-carbonsäureester, Carbonsäurechloride und/oder Bromide sowie Chlor- und/oder Brom-aromaten und/oder -heterocyclen verwendet.  
25
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrofluoride organischer Stickstoffbasen die Hydrofluoride primärer, sekundärer und/oder  
30 teriärer - vorzugsweise sekundärer und/oder tertiärer - aliphatischer Amine mit insgesamt bis zu 12 C-Atomen verwendet.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung im Falle der Verwendung von solchen Hydrofluoriden organischer Stickstoffbasen, welche mehr als ein Molekül Fluorwasserstoff pro Molekül organischer Stickstoffbase aufweisen, in Gegenwart eines basischen Lösungsmittels, vorzugsweise eines N-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkylsubstituierten C<sub>5</sub>- und/oder C<sub>6</sub>-Lactams, durchführt.
- 10 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen zwischen etwa -10 und +150°C durchführt.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0005810

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 1621

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	FR - A - 2 080 448 (ALLIED CHEMICAL) * Anspruch 1 *  -----	1-5	C 07 B 9/00 C 07 C 41/00 43/12 45/00 49/16 68/02 69/96 51/58 53/20 59/23 76/02 63/10 67/30 69/63
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 07 C 41/00 43/12 C 07 B 9/00 C 07 C 51/58 53/20 59/23 63/10 67/30 69/63
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
Den Haag	11-09-1979		SAGATYS



Eur päisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0005810

Nummer der Anmeldung

EP 79 10 1621

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
			C 07 C 43/18 C 07 D 251/28 C 07 C 79/12 C 07 D 239/30
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)